



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

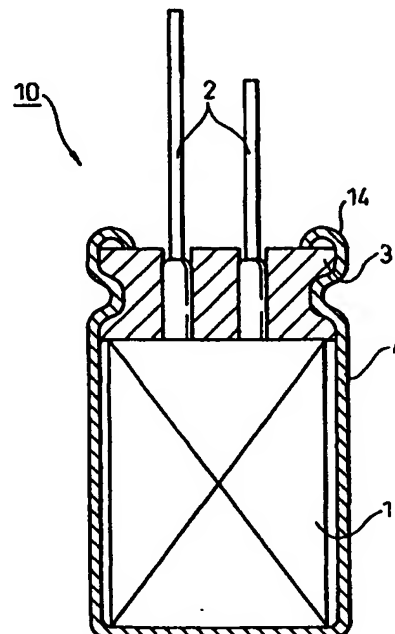
<p>(51) 国際特許分類 H01G 9/035</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/33338</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月8日(08.06.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06742</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月1日(01.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/356955 1998年12月1日(01.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ルビコン株式会社(RUBYCON CORPORATION)[JP/JP] 〒399-4593 長野県伊那市大字西箕輪1938番地1 Nagano, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小松昭彦(KOMATSU, Akihiko)[JP/JP] 小川原鉄志(OGAWARA, Tetsushi)[JP/JP] 〒399-4593 長野県伊那市大字西箕輪1938番地1 ルビコン株式会社内 Nagano, (JP)</p> <p>(74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, HU, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: ELECTROLYTE FOR DRIVING ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54)発明の名称 電解コンデンサ駆動用電解液及び電解コンデンサ

(57) Abstract

An electrolyte for driving an electrolytic capacitor, comprises a solvent consisting of 20 to 80 weight% of an organic solvent and 80 to 20 weight% of water and an electrolysis solution containing at least one kind of electrolyte selected from the group consisting of carbonic acid, its salts, organic acids, and their salts and an addition compound of at least one kind of nitro compound selected from the group consisting of nitrophenol, nitrobenzoic acid, dinitrobenzoic acid, nitroacetophenone, and nitroanisole. The electrolyte has a low impedance, excellent low-temperature characteristics, and good life characteristics. Even if the electrolyte contains a mixture solvent having a large water content and even if the electrolytic capacitor is used in a high-temperature environment, an excellent hydrogen gas absorption effect is achieved.



(57)要約

20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質とを含む電解液に対して、ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン及びニトロアニソールからなる群から選択される少なくとも1種のニトロ化合物が添加されている電解コンデンサ駆動用電解液。低インピーダンスで低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、しかも水の含有割合が大きい混合溶媒を使用した電解液を使用した時や高温環境下で電解コンデンサを使用した時でも優れた水素ガス吸収効果を奏することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LJ リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジージーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

明 細 書

電解コンデンサ駆動用電解液及び電解コンデンサ

技術分野

本発明は電解コンデンサに関する。さらに詳しく述べると、本発明は、低インピーダンスでかつ低温特性に優れ、寿命特性が良好な電解コンデンサ駆動用電解液とそれを使用した電解コンデンサ、特にアルミニウム電解コンデンサに関する。

背景技術

コンデンサは、一般的な電気部品の一つであり、種々の電気・電子製品において、主として電源回路用や、ディジタル回路のノイズフィルター用に広く使用されている。コンデンサは、電解コンデンサとその他のコンデンサ（セラミックコンデンサ、フィルムコンデンサ等）に大別される。

現在使用されている電解コンデンサにはいろいろな種類のものがあり、その一例を示すと、アルミニウム電解コンデンサ、湿式タンタル電解コンデンサなどである。なお、本発明で特に優れた効果を期待できるものはアルミニウム電解コンデンサであり、したがって、以下、この種の電解コンデンサを参照して本発明を説明し、また、「電解コンデンサ」と言う場合、特に断りのある場合を除いてアルミニウム電解コンデンサを指すものとする。

従来のアルミニウム電解コンデンサは、典型的には、高純度アルミニウム箔をエッチングしてその表面積を増加させた後、そのアルミニウム箔の表面を陽極酸化し皮膜を施した陽極箔と表面をエッチングされただけの陰極箔を使用することによって製造することがで

きる。次いで、得られた陽極箔と陰極箔とを対向して配置し、さらにそれらの箔の間にセパレータ（隔離紙）を介在させて巻回した構造の素子となし、この素子を巻き取った構造の素子に電解液を含浸する。電解液含浸後の素子をケース（一般にはアルミニウム製）に収容し、そして弾性封口体で密封して電解コンデンサが完成する。なお、電解コンデンサには、このような巻回構造以外のものもある。

上述のような電解コンデンサにおいては、電解液の特性が電解コンデンサの性能を決定する大きな要因をなす。特に近年の電解コンデンサの小型化に伴い、陽極箔あるいは陰極箔はエッチング倍率の高いものが使用されるようになり、コンデンサ本体の抵抗率が大きくなっていることから、これに用いる電解液としては、抵抗率（比抵抗）の小さな高導電性のものが常に要求される。

これまでの電解コンデンサの電解液は、エチレングリコール（EG）を主溶媒としてこれに水を約10重量％程度まで加えて構成した溶媒に、電解質としてアジピン酸、安息香酸等のカルボン酸又はそのアンモニウム塩を溶解したものが一般的である。このような電解液では、比抵抗は $1.5 \Omega \cdot m$ （ $150 \Omega \cdot cm$ ）程度である。

一方、コンデンサにおいては、その性能を十分に発揮するため、インピーダンス（Z）を低下させることが絶えず求められている。インピーダンスは種々の要因により決定し、例えばコンデンサの電極面積が増加すれば低下し、そのため大型コンデンサになれば自ずと低インピーダンス化が図られる。また、セパレータを改良することで低インピーダンス化を図るアプローチもある。とは言え、特に小型のコンデンサにおいては、電解液の比抵抗がインピーダンスの大きな支配因子となっている。

最近では、非プロトン系の有機溶媒、例えばGBL（γ-ブチロ

ラクトン)等を使用した低比抵抗の電解液も開発されている(例えば、特開昭62-145713号公報、特開昭62-145714号公報及び特開昭62-145715号公報を参照されたい)。しかし、この非プロトン系電解液を用いたコンデンサは、比抵抗が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の電子伝導体を用いた固体コンデンサに比べると、インピーダンスがはるかに劣っている。

また、アルミニウム電解コンデンサは、電解液を使用するために低温特性が悪く、 100 kHz における -40°C でのインピーダンスと 20°C でのインピーダンスとの比： $Z(-40^\circ\text{C})/Z(20^\circ\text{C})$ は約40と、かなり大きいのが実情である。このような現状に鑑みて、現在、低インピーダンスで、しかも低温特性に優れたアルミニウム電解コンデンサを提供することが望まれている。

さらに、アルミニウム電解コンデンサの電解液においてその溶媒の一部として用いられる水は、陽極箔や陰極箔を構成するアルミニウムにとって化学的に活性な物質であり、したがって、陽極箔や陰極箔と反応して水素ガスを発生させたり特性を著しく低下させるという問題をかかえている。

従来、電解コンデンサの負荷試験などで発生する水素ガスの問題を解消するため、発生した水素ガスを吸収する試みもなされている。例えば、特公昭59-15374号公報は、エチレングリコールに5~20重量%の水を加えた溶媒に、カルボン酸及びカルボン酸のアンモニウム塩を加えて緩衝溶液を調製し、さらに0.05~3重量%のp-ニトロフェノールを加えて調製したことを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液を開示している。この電解液を使用すると、ペーマイト反応の生成や水素ガスの発生を抑制し、低温特性、寿命特性などを向上せしめた電解コンデンサを提供することができる。

また、特開昭 6 3 - 1 4 8 6 2 号公報には、エチレングリコールを主体とする溶媒中に各種の有機酸、無機酸もしくはその塩を溶質として溶解してなる電解液に、*o*-ニトロアニソールを添加したことを特徴とする、ハロゲン化炭化水素による洗浄に対して優れた腐食防止効果を奏することのできる電解コンデンサ駆動用電解液が開示されている。この公報には、ここで腐食防止剤として使用される *o*-ニトロアニソールは、水素ガス吸収効果があり、電解コンデンサの使用中に内部から発生する水素ガスを吸収し、開弁事故や静電容量変化を抑制できるという効果があると記載されている。

しかしながら、本発明者らの研究によると、*p*-ニトロフェノールや *o*-ニトロアニソールは、従来一般的に使用されているような水の濃度の低い電解コンデンサ駆動用電解液では初期の水素ガス吸収効果を奏することができるというものの、電解液中の溶媒に占める水の量が 2 0 重量%もしくはそれ以上になった場合や、電解コンデンサが高温環境下で長期間にわたって使用されるような場合には、満足し得る水素ガス吸収効果を示し、かつ維持することができないことが判明した。

発明の開示

本発明は、上記したような従来の技術の問題点を解決することを目的としたもので、その第 1 の目的は、低インピーダンスでかつ、低温と常温でのインピーダンス比で表される低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、しかも水の含有割合が大きい混合溶媒を使用した電解液を使用した時や高温環境下で電解コンデンサを使用した時でも優れた水素ガス吸収効果を奏することのできる電解コンデンサ駆動用電解液を提供するにある。

本発明のもう 1 つの目的は、本発明の電解液を使用した電解コン

デンサ、特にアルミニウム電解コンデンサを提供することにある。

本発明の上記した目的及びその他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

本発明は、その1つの面において、20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質とを含む電解液に対して、

ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン及びニトロアニソールからなる群から選択される少なくとも1種のニトロ化合物が添加されていることを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液にある。

本発明の電解液において、前記ニトロ化合物は、その他の電解液の成分との組み合わせにより、単独で使用しても優れた水素ガス吸収効果を奏することができ、また、より顕著な効果を得るためには、2種もしくはそれ以上のニトロ化合物を組み合わせ使用したほうがさらに好ましい。

ニトロ化合物は、それを本発明の電解液に添加して使用する場合、電解液の全量を基準にして0.01～5重量%の量で添加して使用するのが好ましい。

混合溶媒の形成のために水と一緒に用いられる有機溶媒は、好ましくは、プロトン系溶媒、非プロトン系溶媒又はその混合物である。すなわち、プロトン系溶媒及び非プロトン系溶媒は、それぞれ、単独で使用してもよく、さもないければ、必要に応じて、2種もしくはそれ以上を任意に組み合わせ使用してもよい。ここで、プロトン系溶媒は好ましくはアルコール化合物であり、また、非プロトン系溶媒は好ましくはラクトン化合物である。

さらに、本発明の電解液において電解質として使用されるカルボ

ン酸又はその塩は、好ましくは、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、
p-ニトロ安息香酸、サリチル酸、安息香酸、蔞酸、マロン酸、
コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼライン酸、クエン酸及びオキシ酪酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選択される1種もしくはそれ以上である。

また、同じく電解質として使用される無機酸又はその塩は、好ましくは、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩から選択される1種もしくはそれ以上である。

また、本発明の電解質には、前記ニトロ化合物に追加して、下記の群：

- (1) キレート化合物、
 - (2) 糖類、
 - (3) ヒドロキシベンジルアルコール及び（又は）L-グルタミン酸二酢酸又はその塩、及び
 - (4) グルコン酸及び（又は）グルコノラクトン、
- から選択される添加剤を必要に応じて含ませてもよい。これらの添加剤は、単独で使用してもよく、あるいは2種もしくはそれ以上の添加剤を任意に組み合わせて使用してもよい。

さらにまた、本発明は、そのもう1つの面において、20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質とを含む電解液に対して、

ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロ

アセトフェノン及びニトロアニソールからなる群から選択される少なくとも１種のニトロ化合物が添加されている電解液を含んでなることを特徴とする電解コンデンサにある。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明による電解コンデンサの好ましい１例を示した断面図であり、そして

第２図は、第１図の電解コンデンサのコンデンサ素子の構成を示した斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明による電解コンデンサ駆動用電解液は、上記した通り、２０～８０重量％の有機溶媒と８０～２０重量％の水とからなる溶媒、及び

カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも１種の電解質に追加して、

ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン及びニトロアニソールからなる群から選択される少なくとも１種のニトロ化合物を含むことを特徴とする。

本発明の電解コンデンサ駆動用電解液では、まず、電解質を溶解するための溶媒として、有機溶媒と水との混合物からなる水分濃度が高い溶媒を使用する。

有機溶媒としては、上記したように、プロトン系溶媒又は非プロトン系溶媒を単独で、あるいは任意に組み合わせて使用することができる。適当なプロトン系溶媒の例としては、アルコール化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるアルコール化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定

されるわけではないけれども、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール（グリコール）、グリセリン等の三価アルコールを挙げることができる。また、適当な非プロトン系溶媒の例としては、ラクトン化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるラクトン化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、 γ -ブチロラクトンやその他の分子内分極化合物を挙げることができる。本発明の実施に当たって、プロトン系溶媒と非プロトン系溶媒の中から選択される１種以上を使用する場合には、より具体的に説明すると、１種のプロトン系溶媒を使用してもよく、１種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、複数種のプロトン系溶媒を使用してもよく、複数種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、あるいは１種以上のプロトン系溶媒と１種以上の非プロトン系溶媒の混合系を使用してもよい。

本発明の電解液では、溶媒成分として、上記した有機溶媒のほかに水を使用し、特に本発明の場合、比較的に多量の水を併用するという点で従来の電解液とは区別される。本発明においては、このような溶媒を使用することで、溶媒の凝固点を低下させ、それにより低温での電解液の比抵抗特性を改善して、低温と常温での比抵抗の差が小さいことで示される良好な低温特性を実現することができる。電解液中の水の含有量は、２０～８０重量％の範囲にあるのが好適であり、残部が有機溶媒である。水の含有量が２０重量％より少ない場合にも、８０重量％を超える場合にも、電解液の凝固点降下の度合いは不十分となり、電解コンデンサの良好な低温特性を得るのが困難になる。溶媒中におけるより好適な水の含有量は、３０～

80重量%の範囲であり、最も好適な水の含有量は、45～80重量%の範囲である。

本発明の電解液における電解質としては、有機酸、特に好ましくはカルボン酸又はその塩、そして無機酸又はその塩が用いられ、これらの電解質成分は、単独で使用してもよく、あるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。

電解質成分として使用可能なカルボン酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸及び安息香酸に代表されるモノカルボン酸や、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸及びアゼライン酸に代表されるジカルボン酸が含まれ、例えばクエン酸、オキシ酪酸などのようにヒドロキシル基等の官能基を持ったカルボン酸も使用可能である。

また、同じく電解質成分として使用可能な無機酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸、スルファミン酸等が含まれる。

さらに、上記したようなカルボン酸又は無機酸の塩としては、いろいろな塩を使用することができるけれども、適当な塩としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アルキルアンモニウム塩等が含まれる。このような塩のなかでも、アンモニウム塩を用いるのがより好ましい。

さらに加えて、本発明の実施において電解質として無機酸又はその塩を使用すると、電解液の凝固点降下が期待でき、そのため電解液の低温特性の更なる向上に寄与することができる。また、無機酸又はその塩の使用は、本発明において特に使用するニトロ化合物に由来する水素ガス吸収能力（以下に詳述する）を長期間にわたって

維持することができるという点でも注目に値する。

また、本発明者らの研究によると、このような無機酸又はその塩のような電解質を前記したカルボン酸又はその塩のような電解質に組み合わせて使用すると、それらを単独で使用的場合に比較して、電解コンデンサの寿命を顕著に延長することができるという効果も得ることができる。さらに、従来の電解コンデンサでは、電導度などの問題から、無機酸系の電解質は主に中～高電圧（160～500ボルト）のタイプの電解コンデンサに限ってしようされてきたが、本発明のように電解質の組み合わせ使用を行った場合、低電圧（160ボルト未満）のタイプの電解コンデンサにおいても有利に使用することができる。

本発明の電解液において使用する電解質の量は、電解液や最終的に得られるコンデンサに要求される特性、使用する溶媒の種類や組成及び量、使用する電解質の種類等の各種のファクタに応じて、最適な量を適宜決定することができる。例えば、上記したように、無機酸系の電解質をカルボン酸系の組み合わせで使用するような場合に、混合電解質中における無機酸系の電解質の含有量は広い範囲で変更することができるというものの、通常、電解質の全量を基準にして約0.1～15重量%の範囲で無機酸系の電解質が含まれることが好ましい。

本発明の電解液は、特に、上記したような特定の組成の電解液、すなわち、20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる水性混合溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質とを含む電解液に対して、ニトロフェノール、例えばp-ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、例えばp-ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン、例えばp-ニトロアセトフェノン、ニトロ

アニソールなどの化合物群から選択される少なくとも1種のニトロ化合物を追加の添加剤として添加することを特徴としている。

本発明では、上記したニトロ化合物群を使用した時に特に顕著な水素ガス吸収効果が確認されたが、その正確な経緯はいまだ判明するに至っていない。しかし、本発明者らの経験から、これは、それぞれのニトロ化合物に含まれる置換基が異なるタイミングで水素ガス吸収効果を奏することに大きな要因があるものと理解される。なお、ここで使用するニトロ化合物は、プリント基板の洗浄に際して使用されるハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロエタンなどの作用により素子が腐食せしめられるのを抑制する作用（換言すると、ハロゲン捕捉作用）を合わせて有することができる。

上記したニトロ化合物は、それを本発明の電解液に対して添加する場合、その電解液自体に本発明の効果に有効な特定の組成が採用されているので、単独で使用しても満足し得る水素ガス吸収効果、ハロゲン捕捉作用などを奏することができるけれども、本発明者らのこのたびの知見によると、2種もしくはそれ以上のニトロ化合物を組み合わせ使用したほうがさらに好ましい効果を期待することができる。一般的には、2種のニトロ化合物を混合して使用することが推奨される。また、ニトロ化合物は、通常、電解液の全量を基準にして0.01～5重量%の量で添加して使用するのが好ましい。ニトロ化合物の添加量が0.01重量%を下回ると、所期の効果をほとんど得ることができず、反対に5重量%を上回っても、所期の効果のさらなる向上を期待することができず、場合によっては他の特性に対して悪影響がでることも考えられる。

ニトロ化合物の使用についてさらに説明すると、アルミニウムと水の反応時に発生する水素ガスの吸収は、従来の技術のところで参照したようにニトロ化合物を単独で使用したのでは、使用する溶媒

中の水の含有量が増加するにつれて吸収効果が低下する傾向にあり、また、この低下傾向は、電解液が高温環境下におかれた場合において顕著になる。ところが、このようなニトロ化合物の単独使用に由来して発生する問題は、本発明におけるように２種もしくはそれ以上のニトロ化合物を組み合わせる使用することにより、解消することができる。実際、本発明の電解液の場合、複数種のニトロ化合物の使用によって、高温放置下において、従来の単独使用よりもはるかに長期間にわたって、水素ガス吸収能力を維持することができた。

また、水素ガスの吸収における本発明の優れた効果は、一緒に使用する電解質との関係においても確認することができた。従来の電解液では、１種類のニトロ化合物のみをカルボン酸系の電解質だけに、あるいは１種類のニトロ化合物のみを無機酸系の電解質だけに、それぞれ添加する手法が採用されてきた。しかし、溶媒中の水の含有量が多い場合、上記のような手法では満足し得る水素ガス吸収効果を得ることができず、また、カルボン酸系の電解質と無機酸系の電解質が混在するような電解液でも同様であったが、本発明の電解液の場合（１種類のニトロ化合物のみを使用）、驚くべきことに、このようなカルボン酸系／無機酸系混在電解液においても、従来の単独使用よりもはるかに長期間にわたって、水素ガス吸収能力を維持することができた。

本発明の電解液は、必要に応じて、上記した以外の成分を追加の添加剤として含有することができる。適当な添加剤としては、例えば、下記のような化合物を包含する。

（１）キレート化合物、例えばエチレンジアミン四酢酸（EDTA）、トランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン－N，N’，N’－四酢酸一水和物（CyDTA）、ジヒドロキシエチルグリ

シン (D H E G)、エチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸) (E D T P O)、ジエチレントリアミン-N, N, N', N'', N''-五酢酸 (D T P A)、ジアミノプロパノール四酢酸 (D P T A-OH)、エチレンジアミン二酢酸 (E D D A)、エチレンジアミン-N, N'-ビス (メチレンホスホン酸) 1/2 水和物 (E D D P O)、グリコールエーテルジアミン四酢酸 (G E D T A)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (E D T A-OH) 等。キレート化合物は、一般的に、0.01~3 重量%の範囲で添加することが好ましい。このようなキレート化合物は、低インピーダンスコンデンサのアルミニウム (A1) 電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善 (溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる)、耐蝕性の向上などの効果をもたらすことができる。

(2) 糖類、例えば、グルコース、フルクトース、キシロース、ガラクトース等。糖類は、一般的に、0.01~5 重量%の範囲で添加することが好ましい。このような糖類は、低インピーダンスコンデンサの A1 電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、糖類の添加による電解質、例えばカルボン酸の分解や活性化の抑制、電解コンデンサの低温特性の改善 (溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる) などの効果をもたらすことができる。

(3) ヒドロキシベンジルアルコール、例えば 2-ヒドロキシベンジルアルコール、L-グルタミン酸二酢酸又はその塩等。この添加剤は、一般的に、0.01~5 重量%の範囲で添加することが好ましい。このような添加剤は、低インピーダンスコンデンサの A1 電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデ

ンサの低温特性の改善（溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる）などの効果をもたらすことができる。

上記した化合物（１）～（３）は、それぞれ、それらを本発明の電解液に添加する場合に多くの顕著な効果を奏することができ、また、その効果の多くはニトロ化合物が電解液に含まれていない場合でも期待することができる。また、本発明者らの研究によると、そのような顕著な効果は、特に、上記した化合物（１）～（３）のいずれかの少なくとも１種を下記のようなグルコン酸やグルコノラクトンと組み合わせた場合に得ることができる。

さらに、本発明の電解液は、上記したような添加剤（ニトロ化合物の単独添加の場合も含む）に追加して、必要に応じて、

（４）グルコン酸やグルコノラクトン等

を単独もしくは組み合わせて含有することができる。この種の添加剤は、一般的に、０．０１～５重量％の範囲で添加することが好ましい。グルコン酸やグルコノラクトンは、それを本発明の電解液に追加して含ませた場合、電解コンデンサの長寿命化や低温特性の向上、そして優れた水素ガス吸収効果などという本発明に特有に効果に追加して、耐蝕性の向上といった顕著な効果をさらにもたらしことができる。

さらにまた、上記した添加剤のほかにも、アルミニウム電解コンデンサあるいはその他の電解コンデンサの分野で常用の添加剤をさらに添加してもよい。適当な常用の添加剤としては、例えば、マンニット、シランカップリング剤、水溶性シリコーン、高分子電解質などを挙げることができる。

本発明の電解液は、上記したような各種の成分を任意の順序で混合し、溶解することによって調製することができ、また、基本的に

は従来の技法をそのままあるいは変更して使用することができる。
例えば、有機溶媒と水との混合物である水分濃度が高い溶媒を調製した後、得られた溶媒に電解質、ニトロ化合物及び必要に応じて任意の添加剤を溶解することで簡単に調製することができる。

本発明によれば、電解コンデンサ、好ましくは、対向して配置された陽極箔及び陰極箔と、それらの中間に介在せしめられた隔離紙とから形成されたコンデンサ素子と、本発明の電解液とを含んでなる電解コンデンサも提供される。

本発明の電解コンデンサは、さらに好ましくは、アルミニウム電解コンデンサであり、最も好ましくは、アルミニウム箔及び該アルミニウム箔の表面の陽極酸化膜からなる陽極箔と、アルミニウム箔からなる陰極箔とを、両者の表面が隔離紙を介して対向するように巻回して形成したコンデンサ素子、

本発明の電解液、

前記コンデンサ素子及び前記電解液を収容したケース、そして

前記ケースの開口部を密封した弾性封口体、

を含んでなるアルミニウム電解コンデンサである。

本発明の電解コンデンサにおいては、本発明の電解液を使用していることから、有機溶媒と水との混合溶媒による低温特性向上の効果、ニトロ化合物の添加による水素ガス吸収効果、そして特定の電解質の使用による水和反応抑制による長寿命化や低インピーダンス化の効果を達成することができる。

本発明のアルミニウム電解コンデンサは、好ましくは、エッチングが施されたアルミニウム箔の表面が陽極酸化された陽極箔と、エッチングが施されたアルミニウム箔から成る陰極箔とを、両者の表面が隔離紙を介して対向するように巻回して形成したコンデンサ素子と電解液とがケース内に収容され、かつ前記コンデンサ素子が収

容されたケースの開口部が弾性封口体で密封されているように構成される。

第1図は、本発明の電解コンデンサの好ましい一例を示した断面図であり、また、第2図は、第1図に示した電解コンデンサのコンデンサ素子を、特に一部を厚さ方向に拡大して示した斜視図である。なお、図示の例は巻回構造を備えた電解コンデンサであるが、本発明の電解コンデンサは、本発明の範囲内においていかなる変更や改良も可能であり、また、ここで言うまでもなく、巻回構造以外の電解コンデンサも包含する。

図示の電解コンデンサ10は、チップ形アルミニウム電解コンデンサであり、電解液を含浸したコンデンサ素子1を金属製のケース4に収納し、さらにケース4の開口部を封口体3で閉塞した構造を有する。また、金属製のケースに収納されたコンデンサ素子1は、巻き取られたシート状積層体20の形をしている。積層体20は、図示のように、表面全体にアルミニウム酸化膜22を有するアルミニウム箔（陽極）21と、アルミニウム箔（陰極）23と、これらの電極の間に挟まれた第1のセパレータ（隔離紙）24と、第2のセパレータ（隔離紙）25とからなる。第1のセパレータ24と第2のセパレータ25は同一もしくは異なってもよいが、製造工程やコストの面などから同一であることが好ましい。第2のセパレータ25は、必要に応じて、常用の絶縁膜から形成されていてもよい。コンデンサ素子1には電解液が含浸せしめられている。

図示の電解コンデンサ10において、封口体3はリード線2を挿入し、密封するためのリード線貫通孔をその内部に有している。また、ケース4の開口部の末端には、封口体3の封口強度を高めるため、カール14が施されている。

第1図及び第2図に示す電解コンデンサは、例えば、次のように

して製造することができる。最初に、高純度アルミニウム箔を原料として使用して、その表面をエッチングして表面積を増加させた後、そのアルミニウム箔の表面を陽極酸化して酸化皮膜を全面的に施した陽極箔と、表面をエッチングして表面積を増加させた状態の陰極箔を作製する。次いで、得られた陽極箔と陰極箔とを対向して配置し、さらにそれらの箔の中間にセパレータ（隔離紙）を介在させて積層体となし、この積層体を巻き取った構造の素子、すなわち、コンデンサ素子、を作製する。引き続いて、得られたコンデンサ素子に電解液を含浸し、そして電解液含浸後のコンデンサ素子を上述のようにケース（一般にはアルミニウム製）に収納し、そしてケースの開口部を封口体で閉塞する。なお、封口体のリード線貫通孔には2本のリード線を挿入し、電解液の漏れがないように完全に密封する。

本発明による電解コンデンサについてさらに説明すると、陽極箔及び陰極箔として用いられるアルミニウム箔は、好ましくは、純度99%以上の高純度のアルミニウム箔である。陽極箔は、好ましくは、アルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理した後、陽極酸化して表面に酸化皮膜を形成し、次いで、電極引き出し用リードタブを取り付けて形成することができる。また、陰極箔は、アルミニウム箔にエッチング処理を施した後、電極引き出し用リードタブを取り付けて形成することができる。なお、この陰極箔には、陽極酸化を施さない。

上記のようにして形成した陽極箔と陰極箔とを、両者の表面を上記したような隔離紙を介して対向させつつ巻回することによって、コンデンサ素子を得ることができる。

コンデンサ素子の作製に使用する隔離紙は、特に限定されないというものの、好ましくは、天然に産出するセルロース材料、例えば

マニラ麻や草木のパルプなどを原料として製造された紙である。このような隔離紙は、例えば、草木のパルプを原料として用い、この原料パルプを除塵工程、洗浄工程、叩解工程、抄紙工程等を経て製造された紙を有利に使用することができる。なお、合成繊維に由来する紙の使用も考えられるが、そのような紙は、耐熱性に劣っていたり、あるいは、含まれるハロゲンイオンなどがコンデンサの腐蝕を引き起こしたりするので、好ましくない。

本発明の電解コンデンサにおいて用いられる封口体は、その材料が硬度が高くて適度のゴム弾性を有し、電解液不透過性であり、そして封口体としての気密性が良好である限り、いろいろな常用の材料から形成することができる。適当な封口体材料としては、例えば、天然ゴム（NR）、スチレンブタジエン（SBR）、エチレンプロピレンターポリマー（EPT）、イソブチレン・イソプレンゴム（IIR）等の弾性ゴムを挙げることができる。また、気密性が高く、電解液が蒸気として透過してしまうようなことがないので、イソブチレン・イソプレンゴム（IIR）を使用することも好ましい。特に、より優れた耐熱性を有する加硫IIR、例えば、イオウ加硫、キノイド加硫、樹脂加硫等のIIRを使用することがさらに好ましい。樹脂加硫IIRがとりわけ好ましい。

さらに、本発明の実施に当たっては、上記したような封口体材料に代えて、気密性があり強度も十分に高い樹脂材料板（例えば、PTFE板などのようなフッ素樹脂板）と弾性ゴムを貼り合わせたハイブリッド材料も有利に使用することができる。

実施例

次に、本発明をその実施例により更に説明する。言うまでもなく、ここに掲げる実施例は本発明を例示するためのものであり、本発

明を限定しようとするものではない。

実施例 1

巻回構造のアルミニウム電解コンデンサを下記の手順に従って製造した。

まず、アルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理し、エッチング処理後のアルミニウム箔の表面に酸化皮膜を全面的に形成し、その後電極引出し用リードタブを取りつけてアルミニウム陽極箔を作った。次に、別のアルミニウム箔にやはり電気化学的にエッチング処理を施した後、電極引出し用リードタブを取り付けてアルミニウム陰極箔を作った。続いて、陽極箔と陰極箔間にセパレータ（隔離紙）を挟んで巻回することにより、コンデンサ素子を作った。そしてこのコンデンサ素子に、下記の第 1 表に組成を示した電解液を含浸してから、有底アルミニウムケースに電極引出し用リードタブがケースの外に出るようにして収容し、このケースの開口を弾性封口体で密封して、巻回構造の電解コンデンサ（10 WV-1000 μ F）を作製した。

本例で使用した電解液の 30℃における比抵抗を測定したところ、下記の第 1 表に記載のような測定値が得られた。また、作製した電解コンデンサについて、低温（-40℃）でのインピーダンス及び常温（20℃）でのインピーダンスを測定した後、それぞれの測定値のとの比として表されるインピーダンス比（Z比）を、異なる周波数：120 Hz 及び 100 kHz で測定した。下記の第 1 表に記載のような測定値が得られた。さらに、各電解コンデンサの寿命特性を評価するため、容量、 $\tan \delta$ 及び漏れ電流のそれぞれについて、初期値（コンデンサの作製直後の特性値）と、定格電圧印加下で高温放置（105℃で 1000 時間経過）後の特性値の測定を行った。下記の第 1 表に記載のような測定値が得られた。

実施例 2 ～ 10

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、使用する電解液の組成を下記の第 1 表に記載のように変更した。特性試験によって得られた結果を下記の第 1 表にまとめて記載する。

比較例 1 ～ 3

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、比較のため、使用する電解液からニトロ化合物を取り除くとともに、電解液の組成を下記の第 1 表に記載のように変更した。特性試験によって得られた結果を下記の第 1 表にまとめて記載する。

表1 差

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Z比		初期値			105℃ 3000時間後		
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 (μF)	$t_{\text{a.n.}}$ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	$t_{\text{a.n.}}$ (%)	漏れ電流 (μA)
実施例1	エチレングリコール	25.0								
	水	88.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	4.8	1.1	4.6	1044	5.4	7.7	888	6.2	2.3
	ニトロアセトフェノン	0.4								
実施例2	エチレングリコール	20.0								
	水	80.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	16.4	1.1	4.4	1034	5.4	7.2	800	8.2	2.3
	ニトロアセトフェノン	1.6								
実施例3	エチレングリコール	15.0								
	水	85.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	23.0	1.1	3.8	1025	5.3	7.0	802	6.1	2.0
	ニトロアセトフェノン	1.0								
実施例4	エチレングリコール	22.0								
	水	50.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	25.0	1.1	3.8	1020	5.2	6.8	918	6.0	2.0
	ニトロアセトフェノン	0.4								
実施例5	エチレングリコール	48.0								
	水	40.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	11.0	1.2	5.6	1024	8.7	6.2	832	9.5	1.9
	ニトロアセトフェノン	1.0								
実施例6	エチレングリコール	54.0								
	水	30.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	14.6	1.0	3.7	1010	5.4	6.1	929	6.2	2.0
	ニトロアセトフェノン	0.4								
実施例7	エチレングリコール	60.0								
	水	20.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	18.6	1.0	3.6	1003	6.2	6.3	833	7.0	2.1
	ニトロアセトフェノン	0.4								
実施例8	エチレングリコール	82.0								
	水	27.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	9.0	1.0	3.8	1005	7.1	6.2	840	7.9	2.1
	ニトロアセトフェノン	1.0								
実施例9	エチレングリコール	40.0								
	水	40.0								
	ナトリウムイオン交換樹脂	18.0	1.0	3.6	1018	5.8	6.4	837	6.4	2.2
	ニトロアセトフェノン	1.0								
実施例10	エチレングリコール	50.0								
	水	38.4								
	ナトリウムイオン交換樹脂	8.2	1.0	3.7	1013	6.4	6.4	842	7.0	2.3
	ニトロアセトフェノン	0.4								

第1段(続き)

例の番号	電解液の組成（重量％）	比抵抗30℃ 〔Ω・cm〕	Z比		初 期 値			105℃ 3000時間後			
			120Hz 〔-40/20℃〕	100kHz 〔-40/20℃〕	容量 〔μF〕	tan δ 〔%〕	漏れ電流 〔μA〕	容量 〔μF〕	tan δ 〔%〕	漏れ電流 〔μA〕	外観
比較例 1	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 60.0 30.0 10.0	85	1.3	36.1	1000	7.0	6.5	ガス発生により500時間までに全数防爆弁 作動			
比較例 2	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 45.0 40.0 15.0	40	1.1	9.7	1014	5.7	6.1	ガス発生により250時間までに全数防爆弁 作動			
比較例 3	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 30.0 50.0 20.0	20	1.0	7.9	1023	4.7	6.9	ガス発生により250時間までに全数防爆弁 作動			

上記した第1表に記載の結果から理解されるように、実施例5を除いて本発明の電解液の比抵抗は、比較例のものとほぼ同等であることが分かり、これらの比抵抗値は従来の一般の電解液のそれと比べて小さくなっていることがわかる。実施例5の電解液の比抵抗は $161\ \Omega \cdot \text{cm}$ の大きな値であるが、その他の特性を考慮して総合的に判断した場合、通常の電解コンデンサと実質的に遜色なく、十分実用的なレベルにあると言える。従って、本発明の電解液を使用して作製した電解コンデンサは、従来の電解コンデンサに比べて一層の低インピーダンスを実現することができ、そうでなくとも少なくともこれまでのものと同等程度の低インピーダンスを実現することができる。

また、本発明の電解液を使用した電解コンデンサにあっては、Z比が小さいことが分かり、特に $100\ \text{kHz}$ の高周波数でのZ比が比較例のものに比べて小さく抑えられていることが分かる。このことは、本発明の電解液を用いた電解コンデンサが広い周波数にわたり良好な低温特性を発揮することを示している。

特に、本発明の電解液を使用した電解コンデンサでは、ニトロ化合物を $0.01 \sim 3$ 重量%の範囲の量で電解液に添加したことにより、定格電圧印加下で高温放置(105°C で 3000 時間経過)後においても安定した特性を示しており、ガス発生によるコンデンサ自体の破壊に至ることもなかった。それに対し、ニトロ化合物を含まない電解液を使用した比較例の電解コンデンサでは、いずれのコンデンサでも、 3000 時間を経過するはるか以前の高温放置の初期の段階で、水素ガス発生によるケースの膨らみにより防爆弁が作動して、使用不能になった。このことから、本発明によれば電解コンデンサの長寿命化が容易に達成できることが分かる。

実施例 11 ~ 19

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、キレート化合物とニトロ化合物の同時添加の効果を確認するため、使用する電解液の組成を下記の第 2 表に記載のように変更した。下記の第 2 表にまとめて記載するように、満足し得る試験結果を得ることができた。なお、下記の第 2 表には、前記比較例 1 ～ 3 の試験結果もあわせて記載する。

表2

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Z比		初期値		105℃ 1000時間後		
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 [μF]	$\tan \delta$ [%]	容量 [μF]	$\tan \delta$ [%]	漏れ電流 [μA]
比較例1	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 80.0 30.0 10.0	85	1.3	38.1	1008	7.0	8.5		規格内
比較例2	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 45.0 40.0 15.0	40	1.1	8.7	1014	5.7	6.1		規格内
比較例3	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 30.0 50.0 20.0	20	1.0	7.8	1023	4.7	6.9		規格内
実施例11	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 25.0 68.4 6.6	21	1.1	4.6	1044	5.2	7.8		規格内
実施例12	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 20.0 58.2 21.8	28	1.1	4.4	1036	5.4	7.3		同上
実施例13	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 15.0 58.7 26.3	23	1.1	3.9	1028	5.3	7.1		同上
実施例14	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 24.2 50.0 25.8	21	1.1	3.8	1021	5.2	6.8		同上

第2表 (続き)

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	乙比		初期値			105℃ 1000時間後		
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 (μF)	$t_{a.p.}\delta$ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	$t_{a.p.}\delta$ (%)	漏れ電流 (μA)
実施例15	エチレングリコール	55.0								
	水	28.0								
	アジピン酸アンモニウム	14.0	1.0	3.7	1008	5.4	8.2	938	6.0	2.2
	リトロン酸 ニトロロアミン四酢酸	2.0 0.8 0.4								
実施例16	エチレングリコール	58.2								
	水	20.0								
	アジピン酸アンモニウム	19.0	1.0	3.6	1002	6.1	8.4	944	6.7	2.4
	ホウ酸 ニトロロアミン四酢酸	0.4 1.0 0.4								
実施例17	エチレングリコール	62.0								
	水	27.0								
	アジピン酸アンモニウム	9.3	1.0	3.8	1003	7.0	8.5	942	7.8	2.4
	EDTPO EDTPA ニトロロアミン四酢酸	0.1 1.2 0.4								
実施例18	エチレングリコール	38.8								
	水	40.0								
	アジピン酸アンモニウム	19.6	1.0	3.8	1018	5.8	8.3	937	6.4	2.1
	ニトロロアミン四酢酸 EDTPO	1.2 0.4								
実施例19	エチレングリコール	48.8								
	水	40.0								
	アジピン酸アンモニウム	8.2	1.0	3.7	1014	6.4	8.2	943	7.0	2.2
	ニトロロアミン四酢酸 EDTPA ニトロロアミン四酢酸	0.4 1.2 0.4								

実施例 20 ～ 29

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、糖類とニトロ化合物の同時添加の効果を確認するため、使用する電解液の組成を下記の第 3 表に記載のように変更した。下記の第 3 表にまとめて記載するように、満足し得る試験結果を得ることができた。なお、下記の第 3 表には、前記比較例 1 ～ 3 の試験結果もあわせて記載する。

第3章

例の番号	電解液の組成（重量％）	比抵抗30℃ 〔Ω・cm〕	Z比		初 期 値			105℃ 1000時間後		
			120Hz 〔-40/20℃〕	100kHz 〔-40/20℃〕	容量 〔μF〕	漏れ電流 〔μA〕	容量 〔μF〕	漏れ電流 〔μA〕	外観	
比較例1	エチレンジグリコール	80.0	1.3	38.1	1008	7.0	6.5			
	アジピン酸アンモニウム	30.0								
比較例2	エチレンジグリコール	45.0	1.1	8.7	1014	5.7	6.1			
	アジピン酸アンモニウム	15.0								
比較例3	エチレンジグリコール	30.0	1.0	7.9	1023	4.7	6.9			
	アジピン酸アンモニウム	20.0								
実施例20	エチレンジグリコール	23.2	1.1	4.6	1043	5.3	7.7	818	5.9	2.5
	水	70.0								
実施例21	エチレンジグリコール	19.4	1.1	4.4	1035	5.4	7.2	921	8.0	2.3
	水	60.0								
実施例22	エチレンジグリコール	14.2	1.1	3.9	1027	5.3	7.0	924	5.9	2.2
	水	60.0								
実施例23	エチレンジグリコール	20.8	1.1	3.8	1020	5.3	6.8	830	5.9	2.2
	水	50.0								
実施例24	エチレンジグリコール	48.7	1.2	5.6	1014	8.8	6.2	833	9.4	2.1
	水	39.8								

第3表 (続き)

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Z比		初期値			105℃ 1000時間後		
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 (μF)	$t_{an}\delta$ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	$t_{an}\delta$ (%)	漏れ電流 (μA)
実施例25	エチレングリコール	53.2	1.0	3.7	1008	5.5	6.1	937	6.1	2.2
	水	30.0								
	スルファミン酸アンモニウム	13.8								
	フルクトース	1.0								
実施例26	ニトロ安息香酸	1.5	1.0	3.6	1001	6.2	6.3	844	6.8	2.4
	リン酸	0.5								
	エチレングリコール	59.2								
	アジピン酸アンモニウム	20.0								
実施例27	グルコース	17.8	1.0	3.8	1002	7.0	6.2	844	7.6	2.4
	ジニトロ安息香酸	1.0								
	ホウ酸	1.0								
	エチレングリコール	60.8								
実施例28	アジピン酸アンモニウム	28.0	1.0	3.6	1018	5.8	6.3	937	6.4	2.1
	フルクトース	8.3								
	ニトロ安息香酸	0.8								
	フルクトース	1.0								
実施例29	エチレングリコール	38.2	1.0	3.7	1013	6.4	6.2	942	7.0	2.2
	水	40.0								
	グルタル酸アンモニウム	18.8								
	ニトロ安息香酸	2.0								
実施例30	ガラクトース	1.0	1.0	3.7	1013	6.4	6.2	942	7.0	2.2
	エチレングリコール	47.7								
	アジピン酸アンモニウム	38.4								
	スルファミン酸	8.0								
実施例31	ニトロ安息香酸	0.4	1.0	3.7	1013	6.4	6.2	942	7.0	2.2
	フルクトース	2.5								
	エチレングリコール	47.7								
	アジピン酸アンモニウム	38.4								

実施例 3 0 ～ 3 9

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、ヒドロキシベンジルアルコール、グルタミン酸二酢酸等とニトロ化合物の同時添加の効果を確認するため、使用する電解液の組成を下記の第 4 表に記載のように変更した。下記の第 4 表にまとめて記載するように、満足し得る試験結果を得ることができた。なお、下記の第 4 表には、前記比較例 1 ～ 3 の試験結果もあわせて記載する。

表 4

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	乙比		初期値		105℃ 1000時間後		
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 (μF)	$t_{a, \eta, \delta}$ (%)	容量 (μF)	$t_{a, \eta, \delta}$ (%)	漏れ電流 (μA)
比較例1	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 80.0 30.0 10.0	85	1.3	38.1	1008	7.0	1008	7.0	8.5
比較例2	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 45.0 40.0 15.0	40	1.1	8.7	1014	5.7	1014	5.7	6.1
比較例3	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 30.0 50.0 20.0	20	1.0	7.9	1023	4.7	1023	4.7	6.9
実施例30	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム ニトロ安息香酸 ヒドロキシベンジルアルコール 24.0 88.0 4.4 0.4 1.2 2.0	21	1.1	4.6	1044	5.2	918	5.8	7.7
実施例31	エチレングリコール 水 タルタル酸アンモニウム スルホアミン酸 ニトロ安息香酸 ニトロ安息香酸 2.7 60.0 16.8 1.6 2.5 1.4	27	1.1	4.4	1034	5.4	920	6.0	7.2
実施例32	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム ニトロ安息香酸 ニトロ安息香酸 14.2 60.0 23.4 1.0 1.4	24	1.1	3.9	1025	5.3	923	5.9	7.0
実施例33	エチレングリコール 水 コハク酸アンモニウム ベンゼンスルホン酸 ニトロ安息香酸 20.8 50.0 24.8 0.4 2.0	22	1.1	3.8	1020	5.3	930	5.9	8.8
実施例34	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム ニトロ安息香酸 ヒドロキシベンジルアルコール 44.7 40.0 9.8 1.5 4.0	181	1.2	5.6	1024	8.7	942	9.3	6.2

第4表 (続き)

例の番号	電解液の組成（重量％）	比抵抗30℃ （Ω・cm）	Z比		初 期 値			105℃ 1000時間後			
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 （μF）	t a, δ （％）	漏れ電流 （μA）	容量 （μF）	t a, δ （％）	漏れ電流 （μA）	外観
実施例35	エチレングリコール	52.2	1.0	3.7	1010	5.5	8.1	939	8.1	2.2	規格内
	水	30.0									
	スルファミン酸アンモニウム	13.8									
	リン酸アセトフェノン	0.4									
	ニトログリコール	1.0									
実施例36	エチレングリコール	57.2	1.0	3.6	1003	6.3	8.3	944	6.9	2.4	同上
	水	20.0									
	アジピン酸アンモニウム	15.0									
	ニトログリコール	3.0									
	ヒドロキシベンジルアルコール	2.8									
実施例37	エチレングリコール	59.2	1.0	3.8	1005	7.1	6.2	944	7.7	2.4	同上
	水	27.0									
	アジピン酸アンモニウム	8.3									
	ニトログリコール	1.5									
	ヒドロキシベンジルアルコール	1.5									
実施例38	エチレングリコール	38.8	1.0	3.6	1018	5.8	6.3	937	6.4	2.1	同上
	水	40.0									
	タルタル酸アンモニウム	18.0									
	ニトログリコール	0.4									
	ヒドロキシベンジルアルコール	1.0									
実施例39	エチレングリコール	48.7	1.0	3.7	1013	6.4	6.4	942	7.0	2.3	同上
	水	38.4									
	アジピン酸アンモニウム	8.0									
	スルファミン酸	0.4									
	ニトログリコール	1.5									

実施例 4 0 ～ 4 9

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、ニトロ化合物とグルコノラクトンの同時添加の効果を確認するため、使用する電解液の組成を下記の第 5 表に記載のように変更した。下記の第 5 表にまとめて記載するように、満足し得る試験結果を得ることができた。なお、下記の第 5 表には、前記比較例 1 ～ 3 の試験結果もあわせて記載する。

第5表

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ (Ω・cm)	Z 比		初 期 値			105℃ 3000時間後			
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 (μF)	tan δ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	tan δ (%)	漏れ電流 (μA)	
											外観
比較例 1	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 60.0 30.0 10.0	85	1.3	36.1	1008	7.0	6.5	ガス発生により500時間までに全数防爆弁 作動			
比較例 2	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 45.0 40.0 15.0	40	1.1	9.7	1014	5.7	6.1	ガス発生により250時間までに全数防爆弁 作動			
比較例 3	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 30.0 50.0 20.0	20	1.0	7.9	1023	4.7	6.9	ガス発生により250時間までに全数防爆弁 作動			
実施例 40	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 25.0 68.0 4.4 0.4 0.2 0.2 1.0 1.0 ニトロ安息香酸	28	1.1	4.6	1044	5.6	7.7	898	6.4	2.3	規格内
実施例 41	エチレングリコール 水 タルタル酸アンモニウム 20.0 60.0 16.2 1.6 0.2 0.2 1.0 1.0 ニトロ安息香酸	26	1.1	4.4	1034	5.5	7.2	900	6.3	2.3	同上
実施例 42	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 15.0 60.0 22.8 0.2 0.2 1.0 1.0 ニトロ安息香酸	23	1.1	3.9	1025	5.4	7.0	902	6.2	2.0	同上
実施例 43	エチレングリコール 水 ハク酸アンモニウム 22.0 50.0 25.0 0.4 0.2 0.2 2.6 ニトロ安息香酸	21	1.1	3.8	1020	5.2	6.8	918	6.0	2.0	同上

表 5 変 (続表)

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2 次		初 期 値			105℃ 3000時間後		
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 (μF)	$\tan \delta$ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	$\tan \delta$ (%)	漏れ電流 (μA)
実施例44	エチレングリコール	48.0								
	水	40.0								
	ホウ酸アンモニウム	10.8	1.2	5.6	1024	8.8	6.2	932	9.6	1.9
	ニトロロ安息香酸	0.2								
実施例45	エチレングリコール	54.0								
	水	30.0								
	スルファミン酸アンモニウム	14.4	1.0	3.7	1010	5.6	6.1	929	6.4	2.0
	リン酸ノロアセトフェノン	0.4								
実施例46	エチレングリコール	60.0								
	水	20.0								
	アジピン酸アンモニウム	16.4	1.0	3.6	1003	6.2	6.3	933	7.0	2.1
	ホウ酸ノロアセトフェノン	0.4								
実施例47	エチレングリコール	82.0								
	水	27.0								
	アジピン酸アンモニウム	6.8	1.0	3.8	1005	6.9	6.2	940	7.7	2.1
	ニトロロ安息香酸	0.2								
実施例48	エチレングリコール	40.0								
	水	40.0								
	グルタル酸アンモニウム	18.8	1.0	3.6	1018	5.8	6.4	937	6.4	2.2
	ニトロロ安息香酸	0.2								
実施例49	エチレングリコール	50.0								
	水	38.4								
	アジピン酸アンモニウム	8.0	1.0	3.7	1013	6.5	6.4	942	7.1	2.3
	スルファミン酸ノロアセトフェノン	0.4								

実施例 5 0 ～ 5 9

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、各種の添加剤の任意の組み合わせによりもたらされる効果を確認するため、使用する電解液の組成を下記の第 6 表に記載のように変更した。下記の第 6 表にまとめて記載するように、満足し得る試験結果を得ることができた。なお、下記の第 6 表には、前記比較例 1 ～ 3 の試験結果もあわせて記載する。

第6表

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ (Ω・cm)	Z比		初 期 値			105℃ 3000時間後			
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 (μF)	tanδ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	tanδ (%)	漏れ電流 (μA)	外観
比較例1	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 60.0 30.0 10.0	85	1.3	36.1	1008	7.0	6.5	ガス発生により500時間までに全数防漏弁 作動			
比較例2	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 45.0 40.0 15.0	40	1.1	9.7	1014	5.7	6.1	ガス発生により250時間までに全数防漏弁 作動			
比較例3	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 30.0 50.0 20.0	20	1.0	7.9	1023	4.7	6.9	ガス発生により250時間までに全数防漏弁 作動			
実施例50	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 24.0 68.0 8.0	28	1.1	4.6	1044	5.3	7.7	898	6.1	2.3	規格内
	次亜リン酸 エチルタリジン四酢酸 グルコノラクトン ニトクロアセトフェノン ニトロ安息香酸										
実施例51	エチレングリコール 水 グルタル酸アンモニウム 18.0 60.0 22.0	26	1.1	4.4	1034	5.2	7.2	900	6.0	2.3	同上
	スルファミン酸 ジエチレントリス グルコノラクトン ニトクロアセトフェノン ニトロ安息香酸										
実施例52	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 15.0 57.5 27.5	23	1.1	3.9	1025	5.5	7.0	902	6.3	2.0	同上
	エチルタリジン四酢酸 グルコノラクトン ニトクロアセトフェノン ニトロ安息香酸										

第8表 (続き)

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Z比		初期値			105℃ 3000時間後		
			120Hz [-40/20℃]	100kHz [-40/20℃]	容量 (μF)	$t_{an\delta}$ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	$t_{an\delta}$ (%)	漏れ電流 (μA)
実施例53	エチレングリコール	20.6	1.1	3.8	1020	5.4	8.8	918	6.2	2.0
	水	50.0								
	クエン酸	25.0								
	アミンモニウム酢酸	1.0								
	ジメチルホスホン酸	0.2								
実施例54	エチレングリコール	46.7	1.2	5.6	1024	8.9	6.2	932	9.7	1.9
	水	40.0								
	クエン酸	10.8								
	アミンモニウム酢酸	0.8								
	ジメチルホスホン酸	0.2								
実施例55	エチレングリコール	52.0	1.0	3.7	1010	5.2	6.1	929	6.0	2.0
	水	30.0								
	クエン酸	14.4								
	アミンモニウム酢酸	0.5								
	ジメチルホスホン酸	1.0								
実施例56	エチレングリコール	57.5	1.0	3.6	1003	6.1	6.3	933	6.9	2.1
	水	20.0								
	クエン酸	18.4								
	アミンモニウム酢酸	1.5								
	ジメチルホスホン酸	0.5								
実施例57	エチレングリコール	57.5	1.0	3.6	1003	6.1	6.3	933	6.9	2.1
	水	20.0								
	クエン酸	18.4								
	アミンモニウム酢酸	1.5								
	ジメチルホスホン酸	0.5								
実施例58	エチレングリコール	57.5	1.0	3.6	1003	6.1	6.3	933	6.9	2.1
	水	20.0								
	クエン酸	18.4								
	アミンモニウム酢酸	1.5								
	ジメチルホスホン酸	0.5								

表 6 表 (続き)

例の番号	電解液の組成 (重量%)	比抵抗30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Z比		初期値			105℃ 3000時間後		
			120Hz (-40/20℃)	100kHz (-40/20℃)	容量 (μF)	$t_{\text{a.n.}}$ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	$t_{\text{a.n.}}$ (%)	漏れ電流 (μA)
実施例57	エチレングリコール	57.5	1.0	3.8	1005	6.0	6.2	940	7.6	2.1
	水 ジヒドロキシベンゾ酸 アジピン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸	27.0 8.8 3.0 1.0 6.5 0.2 1.0								
実施例58	エチレングリコール	37.8	1.0	3.6	1018	4.8	6.4	937	5.4	2.2
	水 ジヒドロキシベンゾ酸 アジピン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸	40.0 1.0 0.5 18.8 0.2 1.0								
実施例59	エチレングリコール	47.5	1.0	3.7	1013	6.8	6.4	842	7.4	2.3
	水 ジヒドロキシベンゾ酸 アジピン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸 トリス(2-ヒドロキシプロパノイル)リン酸	39.4 8.0 1.0 1.0 0.5 0.4 1.0								

比較例 4 ～ 6 及び実施例 6 0 ～ 6 2

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、寿命特性のさらなる向上を確認するため、実施例 1 で採用の高温放置条件（定格電圧印加、105℃で1000時間経過）での特性値の測定を、105℃で6000時間経過後に変更して実施した。下記の第 7 表に記載のような結果が得られた。

第1表

例の番号	電解液の組成〔重量%〕	比抵抗30℃ 〔Ω・cm〕	Z比		初 期 値			105℃ 6000時間後			
			120Hz 〔-40/20℃〕	100kHz 〔-40/30℃〕	容量 〔μF〕	t a n δ 〔%〕	漏れ電流 〔μA〕	容量 〔μF〕	t a n δ 〔%〕	漏れ電流 〔μA〕	外観
比較例 4	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 60.0 30.0 10.0	85	1.3	36.1	1008	7.0	6.5	ガス発生により500時間までに全数防漏弁 作動			
比較例 5	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 45.0 40.0 15.0	40	1.1	9.7	1014	5.7	6.1	ガス発生により250時間までに全数防漏弁 作動			
比較例 6	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 30.0 50.0 20.0	20	1.0	7.9	1023	4.7	6.9	ガス発生により250時間までに全数防漏弁 作動			
実施例60	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 25.0 68.0 7.0 次亜 リン酸 ニトロ 安息香酸	28	1.1	4.6	1044	5.4	7.7	855	6.6	2.1	規格内
実施例61	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム 15.0 60.0 23.0 ニトロ安息香酸	23	1.1	3.9	1025	5.3	7.0	668	8.2	1.6	同上
実施例62	エチレングリコール 水 タルタル酸アンモニウム 40.0 40.0 19.0 ニトロ安息香酸	40	1.0	3.6	1018	5.8	6.4	632	9.1	1.1	同上

上記第 7 表において、比較例 4 ～ 6 はそれぞれ前記比較例 1 ～ 3 に対応し、また、実施例 60 ～ 62 はそれぞれ前記実施例 1、3 及び 9 に対応する。記載の結果から理解されるように、ニトロ化合物を添加しない電解液を使用した比較例 4 ～ 6 においては 250 ～ 500 時間経過するまでにいずれも使用不能となったのに対し、実施例 60 ～ 62 のコンデンサの場合には、容量の低下が認められるとは言え、6000 時間経過後にも使用可能であった。また、注目すべきことに、有機系電解質のカルボン酸又はその塩と無機系電解質の無機酸とを併用したことにより、電解コンデンサの寿命特性が更に改善されることが分かる。

産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明によれば、低インピーダンスでかつ、低温と常温でのインピーダンス比で表される低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、しかも水の含有割合が大きい溶媒を使用した電解液を使用した時や高温環境下で電解コンデンサを使用した時でも優れた水素ガス吸収効果を奏することのできる電解コンデンサ駆動用電解液が提供される。また、本発明によれば、このような電解液を使用することにより、低インピーダンスで、低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、溶媒中で使用する水の作用に原因して発生する不具合を有しない高信頼性の電解コンデンサ、特にアルミニウム電解コンデンサが提供される。

請 求 の 範 囲

1. 20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質とを含む電解液に対して

、
ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン及びニトロアニソールからなる群から選択される少なくとも1種のニトロ化合物が添加されていることを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液。

2. 前記ニトロ化合物が2種もしくはそれ以上のニトロ化合物の組み合わせであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

3. 前記ニトロ化合物が当該電解液の全量を基準にして0.01～5重量%の量で添加されていることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

4. 前記有機溶媒がプロトン系溶媒、非プロトン系溶媒又はその混合物であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

5. 前記カルボン酸又はその塩が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸、安息香酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼライン酸、クエン酸及びオキシ酪酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選択されることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

6. 前記無機酸又はその塩が、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選択されることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

7. 下記の群：

(1) キレート化合物、

(2) 糖類、

(3) ヒドロキシベンジルアルコール及び（又は）L-グルタミン酸二酢酸又はその塩、及び

(4) グルコン酸及び（又は）グルコノラクトン、
から選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含んでいることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

8. 20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質とを含む電解液に対して、

ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン及びニトロアニソールからなる群から選択される少なくとも1種のニトロ化合物が添加されている電解液を含んでなることを特徴とする電解コンデンサ。

9. 前記ニトロ化合物が2種もしくはそれ以上のニトロ化合物の組み合わせであることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の電解コンデンサ。

10. 前記ニトロ化合物が前記電解液の全量を基準にして0.01～5重量%の量で添加されていることを特徴とする請求の範囲第

8 項又は第 9 項に記載の電解コンデンサ。

1 1 . 前記電解コンデンサが、対向して配置された陽極箔及び陰極箔と、それらの中間に介在せしめられた隔離紙とから形成されたコンデンサ素子と、前記電解液とを含んでなることを特徴とする請求の範囲第 8 項～第 1 0 項のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

Fig.1

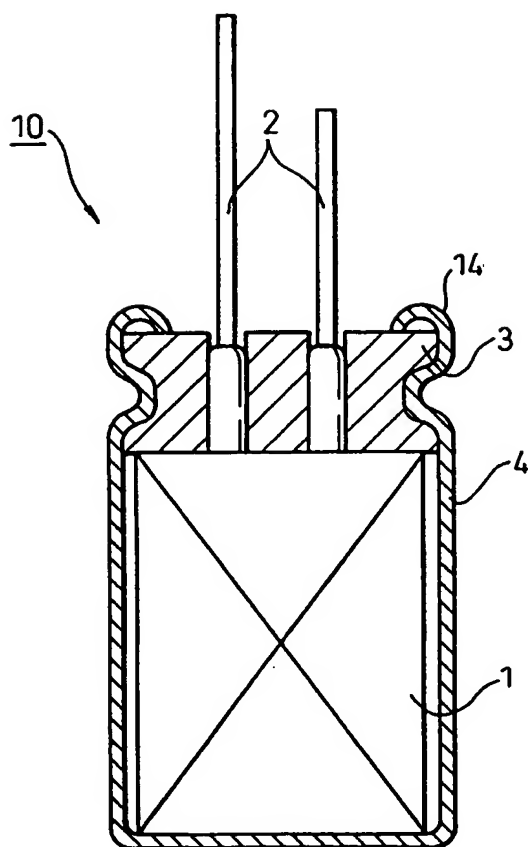
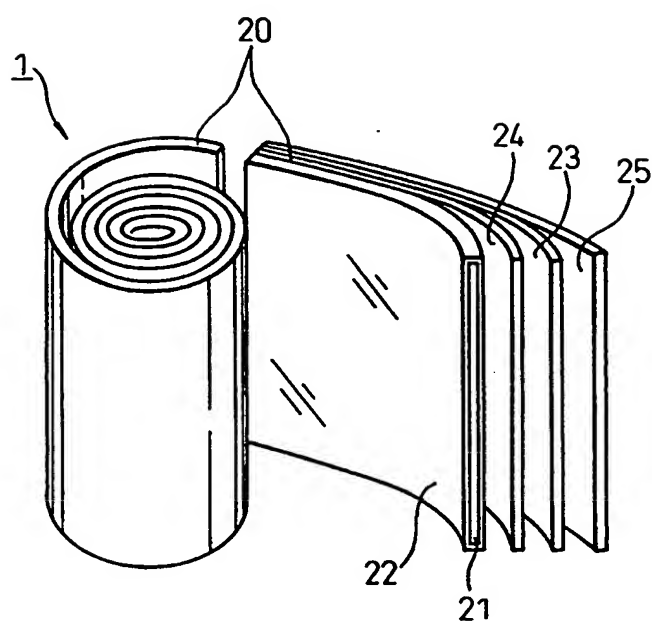


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G 9/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G 9/035Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-205978, A (Nichikon Corporation), 13 August, 1993 (13.08.93) (Family: none)	1-6, 8-11
Y	JP, 1-168017, A (Nichikon Corporation), 03 July, 1989 (03.07.89) (Family: none)	1-6, 8-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 February, 2000 (22.02.00)Date of mailing of the international search report
07 March, 2000 (07.03.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/06742

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01G 9/035

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01G 9/035

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 5-205978, A (ニチコン株式会社), 13. 8 月, 1993 (13. 08. 93) (ファミリーなし)	1-6, 8-11
Y	J P, 1-168017, A (ニチコン株式会社), 3. 7月. 1989 (03. 07. 89) (ファミリーなし)	1-6, 8-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 02. 00

国際調査報告の発送日

07.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大沢 孝次



5 R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3520